

УДК 532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Р. СМИРНОВ, Т. В. СОСНИНА, В. Б. СТРЮКОВ,  
Г. В. КОРОЛЕВ, Г. В. ВИНОГРАДОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕТИЛНАФТАЛИНА  
И РАСТВОРОВ В НЕМ ПОЛИМЕРОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 VII 1973)

Ранее было показано, что метод спинового (парамагнитного) зонда может быть с успехом использован для исследования микроструктуры как низкомолекулярных соединений, так и полимеров (<sup>1, 2</sup>).

При исследовании метилнафталина и систем метилнафталин — гептан, метилнафталин — полибутидиен и метилнафталин — полистирол нами был обнаружен ряд аномалий температурной и концентрационной зависимости вращательной и поступательной броуновской подвижности спинового зонда. Эти аномалии были интерпретированы в рамках гипотезы Я. Н. Френкеля о возможности возникновения в некоторых жидкостях развитых молекулярных ассоциатов при температуре существенно выше точки плавления (<sup>3</sup>). Ниже излагаются результаты исследования.

Использованный метилнафталин (МН) марки «реактив» представляет собой по данным газовой хроматографии, смесь 75%  $\alpha$ - и 25%  $\beta$ -изомеров, т. пл.  $-26^\circ$ . В качестве добавок использовались гептан марки «эталонный», полибутидиен мол. веса  $3,8 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n=1,06$  и полистирол мол. веса  $1,2 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n=1,05$ . Спиновый зонд (2,2,6,6-тетраметилципридин-1-оксил) вводился диффузией из паров (<sup>4</sup>). Спектры э.п.р. снимались на стандартном спектрометре РЭ-1301 ( $\lambda$  3 см). Вращательная подвижность радикала-зонда характеризовалась временем корреляции  $\tau_c$  (или частотой вращения  $v=1/2\pi\tau_c$ ), рассчитанным по теории Кивелсона (<sup>5</sup>), предполагающей изотропный характер вращательной диффузии. Исследованные системы хорошо описываются этой теорией, поскольку отношение величин  $\tau_c'$  и  $\tau_c''$ , рассчитанных из параметров различных компонент с.т.с., близко к единице (<sup>6</sup>).

Поступательное движение радикала-зонда характеризовалось константой спинового обмена  $K_e=pK_0$  ( $K_0$  — константа скорости встреч,  $p$  — вероятность обмена при встрече), рассчитанной из зависимости ширины линии э.п.р. от концентрации зонда, согласно (<sup>7</sup>). При этом в интервале использованных нами концентраций зонда выполнялась линейная зависимость ширины линии  $\Delta H$  от концентрации в соответствии с теорией (<sup>7, 8</sup>).

На рис. 1 приведена зависимость  $\lg K_e - 1/T$  для чистого МН и с добавками 5 вес.% гептана и полибутидиена. В чистом МН (кривая 1) при температуре выше  $+10^\circ$ . Эта зависимость носит линейный характер. При понижении температуры наблюдается аномальное отклонение зависимости  $\lg K_e - 1/T$  от линейности, а ниже  $-10^\circ$   $K_e$  увеличивается с понижением температуры. Величина же частоты вращательной подвижности в области аномального увеличения  $K_e$  напротив, монотонно убывает (рис. 2, точки при  $\varphi=0$ ) с понижением температуры. Введение гептана или малых добавок полибутидиена практически не влияет на  $K_e$  при температуре выше  $+10^\circ$  (рис. 1) (сопоставимые данные для  $v$  в этом температур-

ном интервале не могут быть получены, так как корректный расчет возможен лишь при  $v < 2 \cdot 10^{10}$  сек $^{-1}$ <sup>(5)</sup>, что соответствует для наших объектов температурной области  $t < 0^\circ\text{C}$ ). В области аномальной температурной зависимости  $K_e$  введение добавок антибаттоно сказывается на величинах  $K_e$  и  $v$ : в то время как  $K_e$  убывает при введении добавки (рис. 1), частота вращения зонда, напротив, возрастает (рис. 2A, B). Это влияние также аномально, так как обычно  $K_e$  и  $v$  меняются симбатно при изменении внешних условий<sup>(6, 7)</sup>. Аномалия, наблюдаемая при введении добавок, не связана с каким-либо специфическим взаимодействием радикала-зонда с гептаном и полибутадиеном: частота вращения в системе гептан — полибутадиен монотонно падает с увеличением доли полимера  $\phi$ , причем наблюдается линейная зависимость  $\lg v$  от  $\phi$ , аналогичная полученной ранее при исследовании растворов бутилкаучука в некоторых растворителях<sup>(4)</sup>.

Рис. 1. Зависимость константы спинового обмена от температуры. 1 — метилнафталин, 2 — 0,95 метилнафталина + 0,05 полибутадиена, 3 — 0,95 метилнафталина + 0,05 гептана

При этом локальная концентрация спинового зонда возрастает и увеличивается частота обмена. Это приводит к аномальному увеличению эффективного значения  $K_e$ , вычисленного в предположении о равномерном распределении спинового зонда в объеме. Истинная же подвижность

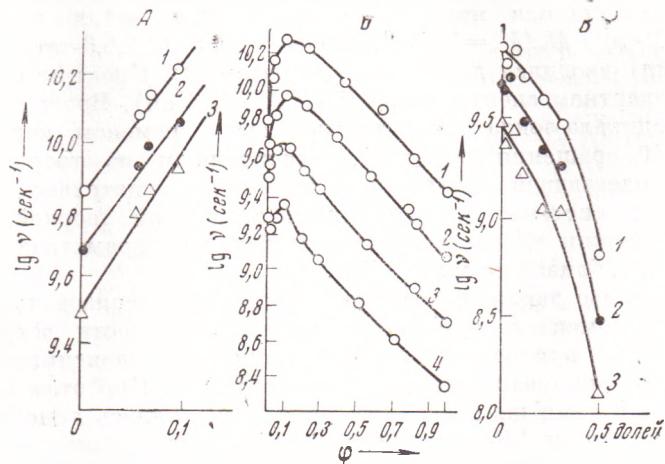


Рис. 2. Изотермы частота вращения — состав для систем: A — метилнафталин — гептан; B — метилнафталин — полибутадиен; C — метилнафталин — полистирол. 1 — при 0; 2 — при  $-10^\circ$ ; 3 — при  $-20^\circ$ ; 4 — при  $-26^\circ$

зонда (как поступательная, так и вращательная), несомненно, падает с понижением температуры. Отражением этого обстоятельства является уменьшение  $v$  с понижением температуры. По-видимому, примерно в такой же степени уменьшается и истинная величина  $K_e$ . Свой вклад в

уменьшение подвижности вносит и образование ассоциатов. Об этом свидетельствует тот факт, что введение добавок, препятствующее образованию ассоциатов, приводит к увеличению  $v$  (рис. 2A, B). При этом должно увеличиваться и истинное значение  $K_e$ ; но вследствие того, что распределение радикала-зонда по объему становится более равномерным, эффективное значение  $K_e$  уменьшается (рис. 1).

Сделанные нами предварительные оценки показывают, что при  $-20^\circ$  подвижность радикала-зонда в  $\sim 10$  раз ниже, чем при  $+10^\circ$ . В связи с тем, что эффективные величины  $K_e$  при этих температурах примерно одинаковы, можно сделать вывод, что объемная доля ассоциатов при  $-20^\circ$  не менее 0,9 (в предположении, что концентрация зонда в объеме, занятом ассоциатами, близка к нулю). Такая оценка хорошо согласуется с отмеченным выше фактом влияния ассоциатов на подвижность радикала-зонда, находящегося преимущественно в межассоциативном пространстве.

При введении сравнительно больших добавок полибутадиена ( $\varphi > 0,3$ ) эффект структурирования раствора за счет макромолекул превалирует над эффектом разрушения ассоциатов МН и подвижность спинового зонда уменьшается (рис. 2A). Если использовать в качестве добавки полистирол, то эффект структурирования превалирует над эффектом разрушения ассоциатов уже при малых добавках полимера. Поэтому на зависимости  $\lg v - \varphi$  (рис. 2B) в этом случае не появляется максимум и разрушение ассоциатов проявляется лишь в отклонении зависимости  $\lg v - \varphi$  от линейности при малых значениях  $\varphi$ .

Филиал Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
6 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Б. Стрюков, Стабильные радикалы в химической физике, 1971, стр. 32.
- <sup>2</sup> А. М. Вассерман, А. Л. Коварский и др., Сборн. Высокомолекулярные соединения, ИХФ АН СССР, М., 1970. <sup>3</sup> Я. Н. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1948. <sup>4</sup> А. И. Малахов, Б. Р. Смирнов и др., Высокомолек. соед., 8, 191 (1970). <sup>5</sup> D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 175 (1960).
- <sup>6</sup> В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., A10, 626 (1968); В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Там же, A11, 419 (1969). <sup>7</sup> G. E. Rake, T. R. Tuttle, Phys. Rev. Lett., 3, 9, 423 (1959). <sup>8</sup> А. Л. Коварский, Кандидатская диссертация, М., 1972. <sup>9</sup> В. Б. Стрюков, ДАН, 179, 641 (1968).